제11장 시간에 의존하는 건드림 이론
(Time-Dependent Perturbation Theory)

11.1 시간에 의존하는 슈뢰딩거 방정식의 해
(Solution of time dependent Schrödinger equation)

지금까지 해밀토니안이 시간이 무관한 경우를 다뤄왔지만, 원자의 들뜸(excitation)이나 외부 전자기장의 시간에 따른 변화와 같이 계가 시간에 따라 변할 경우, 해밀토니안 역시 시간에 의존하게 된다. 이 장에서는 이러한 해밀토니안을 우리가 그 정확한 해를 알고 있는 시간에 무관한 해밀토니안과 시간에 의존하는 건드림 해밀토니안으로 나누어지는 경우, 시간에 의존하는 건드림 해밀토니안의 효과를 계산하는 방법에 대해서 생각하겠다. 이제 전체 해밀토니안을 H, 우리가 그 정확한 해를 아는 시간에 무관한 해밀토니안을 H_0, 그리고 시간에 의존하는 건드림 해밀토니안을 $\lambda H'$ 으로 표시하자.

$$H = H_0(\vec{x}) + \lambda H'(\vec{x}, t)$$

그러면 전체 계를 기술하는 시간에 의존하는 슈뢰딩거 방정식은 다음과 같다.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x}, t) = \left(H_0 + \lambda H'\right)\psi(\vec{x}, t) \qquad \text{-------} \ (1)$$

우리는 이전에 시간에 무관한 해밀토니안의 경우 그 해가 다음과 같이 주어진다면,

$$H_0\,\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}, \qquad \text{----------} \ (2)$$

일반적인 상태는 다음처럼 정지상태(stationary state)들의 일차 결합으로 주어짐을 보았다.

$$\psi^{(0)}(\vec{x}, t) = \sum_n c_n\,\psi_n^{(0)}(\vec{x})\,e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(0)}t} \qquad \text{------------} \ (3)$$

여기서 시간에 의존하는 건드림 해밀토니안이 추가된다면 위식은 더 이상 슈뢰딩거 방정식의 해가 될 수 없을 것이다. 그러나 우리는 어떤 임의의 시간에 전체 해밀토니안의 파동함수를 시간에 의존하는 전개계수들을 써서 원래 해밀토니안 H_0의 고유상태들로 다음과 같이 전개할 수 있고,

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_n c_n(t)\,\psi_n^{(0)}(\vec{x})\,e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(0)}t}, \qquad \text{-----------} \ (4)$$

이때 전개계수는 다음과 같이 주어진다.

$$c_n(t) = <\psi_n^{(0)}|\psi(\vec{x}, t)> e^{iw_n t}\ , \quad w_n \equiv \frac{E_n^{(0)}}{\hbar} \qquad \text{------------} \ (5)$$

여기서 시간에 관한 경우만을 생각하면 (1)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left[\sum_n c_n(t)\,\psi_n^{(0)}\,e^{-iw_n t}\right] = \left(H_0 + \lambda H'\right)\left[\sum_n c_n(t)\,\psi_n^{(0)}\,e^{-iw_n t}\right]$$

이는 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sum_n i\hbar\left[\frac{dc_n(t)}{dt}\psi_n^{(0)}e^{-iw_n t} - i\,w_n c_n(t)\,\psi_n^{(0)}e^{-iw_n t}\right] = \sum_n c_n(t)\,E_n^{(0)}\,\psi_n^{(0)}\,e^{-iw_n t} + \lambda H'\left[\sum_n c_n(t)\,\psi_n^{(0)}\,e^{-iw_n t}\right]$$

위 식을 디락의 브라-켓 방식으로 표현하고 그 양변에 각각 $<\psi_m^{(0)}|$를 작용시키면, $<\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}> = \delta_{mn}$ 의 관계로부터 다음 관계식을 얻는다.

$$i\hbar\frac{dc_m(t)}{dt}e^{-iw_m t} + \hbar w_m c_m(t)e^{-iw_m t} = E_m^{(0)}c_m(t)e^{-iw_m t} + \sum_n c_n(t) <\psi_m^{(0)}|\lambda H'|\psi_n^{(0)}> e^{-iw_n t}$$

다시 양변에 $e^{iw_m t}$를 곱하고, $\hbar w_m = E_m^{(0)}$의 관계를 적용하면 다음의 결과를 얻는다.

$$i\hbar\frac{dc_m(t)}{dt} = \lambda\sum_n c_n(t) <\psi_m^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}> e^{iw_{mn}t}, \quad w_{mn} \equiv w_m - w_n \quad \text{------ (6)}$$

여기서 건드림 해밀토니안의 행렬요소 $<\psi_m^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}> = H'_{mn}$는 시간에 무관한 건드림의 경우와 마찬가지로 시간에 무관한 원래 고유상태들에 대해서 산출되었고, 위 식은 다음과 같은 행렬방정식으로 쓸 수 있다.

$$i\hbar\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12}e^{iw_{12}t} & \cdots \\ H'_{21}e^{iw_{21}t} & H'_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{---------- (7)}$$

참고로 위 방정식은 (1)식으로 주어진 전체 해밀토니안에 대한 시간에 의존하는 슈뢰딩거 방정식을 직접 푼다는 점을 주목하자. 이는 이전까지의 시간에 무관한 슈뢰딩거 방정식을 푸는 방식과 대비되며, 때문에 우리는 이러한 계산 방식을 시간에 의존하는 건드림 이론이라고 부른다.

11.2 전이확률 (Transition probability)

앞 절에서 우리는 어떤 어림도 하지 않았지만, 결과로서 얻은 복잡하게 결합된 선형 1차 미분방정식계인 (7)식을 풀기 위해서 우리는 많은 경우에 어림 계산을 하여야 한다. 이제 이러한 어림 계산을 위하여 전개계수 c_n을 λ의 차수로 아래와 같이 전개하여 보자.

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + \lambda c_n^{(1)}(t) + \lambda^2 c_n^{(2)}(t) + \cdots$$

이를 (6)식에 대입하여 λ의 차수로 전개하면 다음 관계식들을 얻는다.

λ의 0승 계수: $i\hbar\frac{dc_m^{(0)}(t)}{dt} = 0$

λ의 1승 계수: $i\hbar\frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_n c_n^{(0)}(t)\, H'_{mn}\, e^{iw_{mn}t}$

λ의 2승 계수: $i\hbar\frac{dc_m^{(2)}(t)}{dt} = \sum_n c_n^{(1)}(t)\, H'_{mn}\, e^{iw_{mn}t}$

$\vdots$

첫 번째 관계식은 0차의 전개계수 $c_m^{(0)}$ 들은 모두 상수가 되어야 함을 보여준다. 다음으로 두 번째 관계식은 H_0가 여러 개의 고유상태와 고유값을 가질 경우, 일반적으로 풀기가 쉽지 않을 것임을 보여준다. 때문에 초기 조건으로 건드림 이전에 계가 l 번째 고유상태에 있었다고 한다면 초기 상태는 다음과 같이 쓸 수 있으므로,

$$\psi(\vec{x},t) = \psi_l^{(0)}(\vec{x})\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_l^{(0)}t}, \qquad t \to -\infty$$

이를 (4)식과 비교하면 $c_n^{(0)} = \delta_{nl}$ 로 주어짐을 알 수 있다.

이 경우 λ의 1승 계수식으로부터 다음 미분방정식을 얻는다.

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_n \delta_{nl} H'_{mn}\, e^{iw_{mn}t} = H'_{ml}\, e^{iw_{ml}t}$$

이 경우 1차 전개계수 $c_m^{(1)}$은 다음 적분으로 주어진다.

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{iw_{ml}t'} H'_{ml}$$

여기서 행렬요소 $H'_{ml} = <\psi_m^{(0)}|H'(\vec{x},t)|\psi_l^{(0)}>$ 는 일반적으로 시간에 의존하는 함수임을 유의하자. 이제 건드림 해밀토니안이 시간과 공간함수로 다음과 같이 분리되어 쓰여질 수 있는 경우를 고려하겠다.

$$H'(\vec{x},t) = V(\vec{x})f(t)$$

이 경우 $c_m^{(1)}$은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\, V_{ml}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{iw_{ml}t'} f(t')$$

여기서 V_{ml} 은 다음과 같이 주어졌다.

$$V_{ml} = <\psi_m^{(0)}|\, V(\vec{x})|\psi_l^{(0)}>$$

한편, 앞 절의 (4)식에서 $|c_m(t)|^2$ 은 시간 t 에서 상태가 m 번째 고유상태에 있을 확률을 나타내므로, 초기의 l 번째 고유상태로부터 시간이 t 가 되었을 때 계가 m 번째 고유상태로 바뀔 확률은 다음과 같이 주어진다.

$$P_{l\to m} = |c_m|^2 \simeq |c_m^{(1)}|^2 = \left|\frac{V_{ml}}{\hbar}\right|^2 \left|\int_{-\infty}^{t} dt' e^{iw_{ml}t'} f(t')\right|^2$$

여기서 $c_m^{(0)} = 0$ 임을 적용하였고, λ의 2차항 이상은 무시하였다. 이처럼 l 번째 고유상태에서 m 번째 고유상태로 계가 변화할 확률 $P_{l\to m}$을 우리는 전이확률(transition probability)이라고 한다.

11.3 페르미의 황금률 (Fermi's golden rule)

이제 가장 간단한 시간에 의존하지 않는 건드림의 경우를 생각해보자. 건드림이 시간 $t=0$

에서 시작되었다고 하면, 시간에 의존하지 않는 건드림 해밀토니안을 다음과 같이 쓸 수 있으므로

$$H' = \begin{cases} V(\vec{x}) \ , & t \geq 0 \\ 0 \ , & t < 0 \end{cases}$$

건드림이 시작되기 전에 계가 l 번째 고유상태에 있었다고 한다면, 앞에서 얻은 $c_m^{(1)}(t)$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} V_{ml} \int_0^t dt' \, e^{i w_{ml} t'} , \qquad V_{ml} = < \psi_m^{(0)} | V(\vec{x}) | \psi_l^{(0)} >$$

이를 시간에 대해 적분하면, 다음을 얻는다.

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{V_{ml}(1 - e^{i w_{ml} t})}{\hbar \, w_{ml}} = V_{ml} \frac{-2 i e^{i \frac{w_{ml}}{2} t} \sin(\frac{w_{ml}}{2} t)}{\hbar (w_m - w_l)} \ , \quad m \neq l$$

그러면 시간 t 에 계가 m 번째 고유상태에 있을 확률 $|c_m(t)|^2 \simeq |c_m^{(1)}(t)|^2$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$P_{l \to m} = |c_m(t)|^2 \simeq \frac{4}{\hbar^2} |V_{ml}|^2 \frac{\sin^2(\frac{w_m - w_l}{2} t)}{(w_m - w_l)^2}$$

여기서 $w_m - w_l \equiv w$ 라고 놓고, t 가 커지면 위 함수는 $w = 0$ 에서 높은 봉우리(peak)를 가진다(그림1 참조).

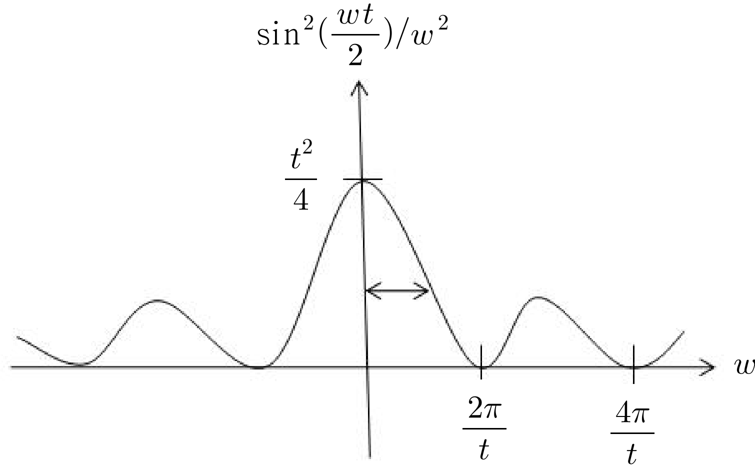


그림1. 고정된 t 값에서 함수 $\sin^2(\frac{wt}{2})/w^2$ 의 w 에 대한 변화

즉 함수 $\sin^2(\frac{wt}{2})/w^2 t$ 는 t 가 커지면 델타함수 $\frac{\pi}{2}\delta(w)$ 에 근접하게 된다. 그러므로

t가 커질 때 위의 전이확률은 $w_m = w_l$ ($w=0$)에서, 즉 초기 에너지와 같은 에너지를 갖는 최종상태($E_m^{(0)} = E_l^{(0)}$)로의 전이만 가능함을 보여준다.

$$P_{l\to m} = \frac{4}{\hbar^2}|V_{ml}|^2 \frac{\pi}{2}\delta\left(\frac{E_m^{(0)} - E_l^{(0)}}{\hbar}\right)t$$

실제 전이확률은 $E_m^{(0)} = E_l^{(0)}$을 만족하는 모든 최종상태들에 대한 전이확률의 합이 되어야 하므로, 우리는 이 조건을 만족하는 상태들의 밀도를 곱해 전이 가능한 최종상태들의 에너지 영역에 대해 적분하여 주어야 한다. 그러므로 실제 전이확률은 에너지 $E_m^{(0)}$에서의 상태밀도(density of states) 함수 $\rho(E_m)$을 곱하여 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned}\overline{P}_{l\to m} &= \int_{E_m-\triangle}^{E_m+\triangle} P_{l\to m}\,\rho(E_m^{'})\,dE_m^{'} \\ &= \frac{4}{\hbar^2}\int_{E_m-\triangle}^{E_m+\triangle}|V_{ml}|^2\frac{\pi}{2}\delta\left(\frac{E_m^{'} - E_l^{(0)}}{\hbar}\right) t\ \rho(E_m^{'})\,dE_m^{'} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ml}|^2\,\delta\left(E_m^{(0)} - E_l^{(0)}\right) t\ \rho(E_m)\end{aligned}$$

$E_m^{'}\{$ ═══ $E_l^{(0)}$

단위시간당 전이가 일어날 확률인 전이율(transition rate)은 위 전이확률을 소요된 시간으로 나누어주어야 하므로 시간에 무관한 건드림의 경우 전이율 W는 최종적으로 다음과 같이 주어진다.

$$W_{l\to m} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ml}|^2\,\rho(E_m)\,\delta\left(E_m^{(0)} - E_l^{(0)}\right)$$

즉, 전이율은 건드림 행렬요소의 제곱과 상태밀도의 곱에 $\frac{2\pi}{\hbar}$를 곱한 값으로 아주 간단하게 주어진다. 이 공식은 많은 경우에 적용가능한 중요한 역할을 하므로, 페르미(E. Fermi)는 이를 '시간에 의존하는 건드림 이론의 황금률'(the golden rule of time-dependent perturbation theory)이라고 불렀다. 여기에 덧붙여 언급할 점은 이와 같은 시간에 의존하는 건드림 이론은 페르미 이전에 이미 1920년대 말에 디락(P.A.M. Dirac)에 의하여 이론화되어 그 결과가 얻어졌다는 것이다.

• **어울림 건드림 (Harmonic perturbation)**

다음으로 시간에 의존하지만, 건드림의 시간변화가 cos 이나 sin 함수 등으로 주어진 경우를 생각하자. 이러한 경우를 우리는 어울림 건드림이라고 하는데, 건드림 해밀토니안이 다음과 같이 주어졌다고 가정하자.

$$H'(\vec{x},t) = \begin{cases} Ve^{iwt} + V^{\dagger}e^{-iwt}, & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$$

여기서 V는 시간에 무관한 함수이다. 이 경우 시간에 의존하는 전개계수는 다음과 같이 주어진다.

$$c_n(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \left[V_{nl}\, e^{i(w+w_{nl})t'} + V_{nl}^{\dagger}\, e^{-i(w-w_{nl})t'} \right] dt'$$

이때 $V_{nl} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_l^{(0)} \rangle$ 이다. 위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$c_n(t) = \frac{1}{i\hbar}\left[\frac{V_{nl}(e^{i(w+w_{nl})t}-1)}{i(w+w_{nl})} - \frac{V_{nl}^{\dagger}(e^{-i(w-w_{nl})t}-1)}{i(w-w_{nl})} \right]$$

l

$$= \frac{1}{i\hbar}\left[\frac{2V_{nl} e^{\frac{i}{2}(w+w_{nl})t} \sin\left[\frac{w+w_{nl}}{2}t\right]}{w+w_{nl}} + \frac{2V_{nl}^{\dagger} e^{-\frac{i}{2}(w-w_{nl})t} \sin\left[\frac{w-w_{nl}}{2}t\right]}{w-w_{nl}} \right]$$

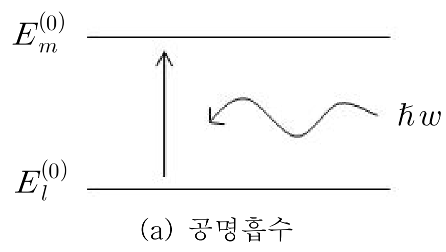
그러므로 전이확률은 다음과 같이 주어진다.

$$P_{l\to n} = |c_n(t)|^2 \;\to\; \begin{cases} w - w_{nl} = 0 \text{ 일 때 :} & P_{l\to n} = \dfrac{4}{\hbar^2}|V_{nl}^{\dagger}|^2 \dfrac{\sin^2\left[\frac{w-w_{nl}}{2}t\right]}{(w-w_{nl})^2} \\ w + w_{nl} = 0 \text{ 일 때 :} & P_{l\to n} = \dfrac{4}{\hbar^2}|V_{nl}|^2 \dfrac{\sin^2\left[\frac{w+w_{nl}}{2}t\right]}{(w+w_{nl})^2} \end{cases}$$

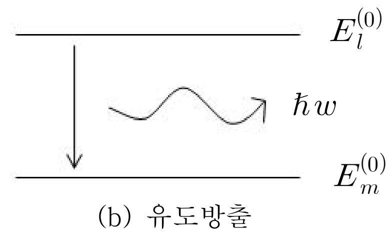
앞에서와 마찬가지로 최종상태의 상태밀도 함수를 곱하여 전이율을 구하면 그 전이율은 다음과 같이 주어진다.

$$W_{l\to m} = \begin{cases} \dfrac{2\pi}{\hbar}|V_{ml}^{\dagger}|^2 \rho(E_m)\,\delta\left(E_m^{(0)} - E_l^{(0)} - \hbar w\right) & \text{for } E_m^{(0)} = E_l^{(0)} + \hbar w \\ \dfrac{2\pi}{\hbar}|V_{ml}|^2 \rho(E_m)\,\delta\left(E_m^{(0)} - E_l^{(0)} + \hbar w\right) & \text{for } E_m^{(0)} = E_l^{(0)} - \hbar w \end{cases}$$

이 공식은 페르미의 황금률과 같으면 다만 최종 상태의 에너지가 초기 상태의 에너지에 $\hbar w$를 더한 경우와 $\hbar w$를 뺀 경우가 다를 뿐이다. 첫 번째 경우는 최종 상태의 에너지가 초기 상태의 에너지보다 높은 경우로 우리는 이를 공명흡수(resonant absorption)라고 부르며, 두 번째 경우는 최종 상태의 에너지가 초기 상태보다 낮은 경우로 우리는 이를 유도방출(stimulated emission)이라고 부른다. (그림2 참조)



(a) 공명흡수



(b) 유도방출

그림2. 공명흡수와 유도방출